

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-306569

(43)Date of publication of application : 02.11.2000

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 10/40

(21)Application number : 11-117072

(71)Applicant : NEC CORP
NEC MOBILE ENERGY KK

(22)Date of filing : 23.04.1999

(72)Inventor : YAGATA HIROSHI
SAKAUCHI YUTAKA
SATO MASAHARU
SHIRAKATA MASAHIITO
OYAMA NOBUHIDE

(54) ELECTRODE SEPARATOR LAYERED PRODUCT, MANUFACTURE THEREOF AND BATTERY USED THEREWITH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode separator layered product having a strong adhesive strength even if using a separator of a material hard to be adhered, remaining no unnecessary organic solvent in a battery and capable of promptly impregnating an electrolyte in a multi-layered product.

SOLUTION: In this electrode separator layered product, a porous separator 3 is interposed between a porous positive electrode 2 and a porous negative electrode 4, and the porous positive electrode 2, the porous negative electrode 4 and the porous separator 3 are adhered each other with a polymer cross-linking material 6 at discontinuous positions in laminated surfaces. The polymer cross-linking material 6 is made by cross-linking a thermoplastic polymer.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-306569
(P2000-306569A)

(43) 公開日 平成12年11月2日 (2000.11.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-リ-ト* (参考)
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P 5 H 0 2 1
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-117072

(22) 出願日 平成11年4月23日 (1999.4.23)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(71) 出願人 395007200

エヌイーシーモバイルエナジー株式会社

栃木県宇都宮市針ヶ谷町484番地

(72) 発明者 屋ヶ田 弘志

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

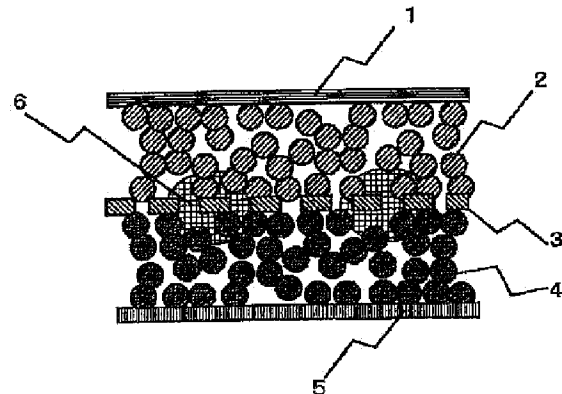
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極セパレータ積層体、その製造方法およびそれを用いた電池

(57) 【要約】

【課題】 接着しにくい材質のセパレータを用いた場合でも強い接着強度を持ち、不要な有機溶媒が電池に残存することが無く、多層積層体に対しても迅速に電解液を含浸することが可能な電極セパレータ積層体を得る。

【解決手段】 多孔質正極2と多孔質負極4の間に多孔質セパレータ3が配置された電極セパレータ積層体において、前記多孔質正極、多孔質負極および多孔質セパレータの3者が、ポリマー架橋物6によって、積層された面内の不連続した位置において互いに層間接着されていることを特徴とする電極セパレータ積層体。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔質正極と多孔質負極の間に多孔質セバレータが配置された電極セバレータ積層体において、前記多孔質正極、多孔質負極および多孔質セバレータの 3 者が、ポリマー架橋物によって、積層された面内の不連続した位置において互いに層間接着されていることを特徴とする電極セバレータ積層体。

【請求項 2】 前記ポリマー架橋物は、熱可塑性ポリマーが架橋されたものである請求項 1 記載の電極セバレータ積層体。

【請求項 3】 前記熱可塑性ポリマーは、常温では固体であり、かつその融点または軟化点が、前記多孔質セバレータの融点または軟化点よりも低いものである請求項 2 記載の電極セバレータ積層体。

【請求項 4】 前記ポリマー架橋物は、前記多孔質正極および多孔質負極の細孔内においてアンカー形状を有していることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の電極セバレータ積層体。

【請求項 5】 前記ポリマー架橋物は、前記セバレータの細孔内部と、多孔質正極または多孔質負極のどちらか一方の電極の細孔内部との 2 つの領域にわたる連続体となっている請求項 1～4 のいずれかに記載の電極セバレータ積層体。

【請求項 6】 前記ポリマー架橋物は、前記セバレータ、多孔質正極および多孔質負極の各細孔内部の 3 つの領域にわたる連続体となっている請求項 1～4 のいずれかに記載の電極セバレータ積層体。

【請求項 7】 前記セバレータは、ポリオレフィン系マイクロボラスセバレータである請求項 1～6 のいずれかに記載の電極セバレータ積層体。

【請求項 8】 前記熱可塑性ポリマーは、ポリオレフィン系樹脂である請求項 2～7 のいずれかに記載の電極セバレータ積層体。

【請求項 9】 前記熱可塑性ポリマーは、側鎖にビニル基を有するものである請求項 2～8 のいずれかに記載の電極セバレータ積層体。

【請求項 10】 前記熱可塑性ポリマーは、1、2-ポリブタジエンを含有するポリマーである請求項 9 記載の電極セバレータ積層体。

【請求項 11】 多孔質正極と多孔質負極の間に多孔質セバレータが配置された電極セバレータ積層体の製造方法において、前記多孔質セバレータ、多孔質正極および多孔質負極の少なくとも一つに対し、熱可塑性ポリマーを積層面内の不連続した位置に付着させたものを用いて、前記多孔質正極および多孔質負極の間に前記多孔質セバレータが挟まれるように重ね合わせ、その後加熱して熱可塑性ポリマーを溶融して、前記多孔質セバレータ、多孔質正極および多孔質負極の各細孔内部に流入させる工程と、熱可塑性ポリマーを架橋させる工程とを有する電極セバ

レータ積層体の製造方法。

【請求項 12】 前記熱可塑性ポリマーとして常温で固体であるポリマーを用い、前記熱可塑性ポリマーを溶融して流入させる工程において、加熱温度を、前記熱可塑性ポリマーの融点または軟化点以上かつセバレータの融点または軟化点以下の温度とする請求項 11 記載の電極セバレータ積層体の製造方法。

【請求項 13】 前記熱可塑性ポリマーを溶融して流入させる工程において、前記熱可塑性ポリマーを、前記セバレータの細孔内部および一方の電極の細孔内部の 2 つの領域にわたる連続体となるように流入させる請求項 11 または 12 記載の電極セバレータ積層体の製造方法。

【請求項 14】 前記熱可塑性ポリマーを溶融して流入させる工程において、前記熱可塑性ポリマーを、前記セバレータ、多孔質正極および多孔質負極の各細孔内部の 3 つの領域にわたる連続体となるように流入させる請求項 11 または 12 記載の電極セバレータ積層体の製造方法。

【請求項 15】 前記熱可塑性ポリマーを付着させる工程において、前記熱可塑性ポリマーを前記セバレータにパターン状に付着させる請求項 11～14 のいずれかに記載の電極セバレータ積層体の製造方法。

【請求項 16】 前記熱可塑性ポリマーを、前記セバレータの両面に表と裏で同じ位置になるように位置を合わせてパターン状に付着させる請求項 15 記載の電極セバレータ積層体の製造方法。

【請求項 17】 前記セバレータは、ポリオレフィン系マイクロボラスセバレータである請求項 11～16 のいずれかに記載の電極セバレータ積層体の製造方法。

【請求項 18】 前記熱可塑性ポリマーは、ポリオレフィン系樹脂である請求項 11～17 のいずれかに記載の電極セバレータ積層体の製造方法。

【請求項 19】 前記熱可塑性ポリマーは、側鎖にビニル基を有するものである請求項 11～18 のいずれかに記載の電極セバレータ積層体の製造方法。

【請求項 20】 前記熱可塑性ポリマーは、1、2-ポリブタジエンを含有するポリマーである請求項 19 記載の電極セバレータ積層体の製造方法。

【請求項 21】 前記電極セバレータ積層体が、巻き回された形態であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の電極セバレータ積層体。

【請求項 22】 前記多孔質正極および多孔質負極の間に前記多孔質セバレータが挟まれるように重ね合わせる際に、多孔質正極、多孔質負極および多孔質セバレータを重ね合わせて巻き回し、その後加熱して熱可塑性ポリマーを溶融して、前記多孔質セバレータ、多孔質正極および多孔質負極の各細孔内部に流入させることを特徴とする請求項 11～20 のいずれかに記載の電極セバレータの製造方法。

【請求項 23】 請求項 1～10 のいずれか 1 項、また

は請求項21に記載の電極セパレータ積層体に、電解液を含浸した電池。

【請求項24】 前記多孔質正極および多孔質負極が、リチウムイオンを吸蔵放出する粒子の結着体を含み、前記電解液は、リチウム塩を含む非水系有機溶媒である請求項23記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は多孔質の正極、負極およびセパレータを積層した、電池等のデバイスに用いられる電極セパレータ積層体に関し、さらにそれを用いた充電可能なリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】電池においては、正極、負極およびセパレータが互いに密着し層間剥離が起きないようにすることが重要である。金属缶に収納した巻回型のリチウムイオン二次電池が広く普及しているが、これは単に正極、負極およびセパレータを重ねあわせて巻回しているだけであるので、正極、負極およびセパレータを密着させる力となっているのは巻回していることと金属缶に収納していることから生じる外的な力である。そのため、繰り返し充放電などにより電極巻回体の内部にたわみが生じて層間剥離が起こるといった問題があった。

【0003】一方、近年の電子機器薄型化の要求の高まりから、電池のより一層の薄型化が望まれており、複数の平板状の正極、負極およびセパレータを積層した積層型電池が期待されている。積層型電池においては、正極、負極およびセパレータを密着させる力として巻回する手段が使えないことから、外装金属缶からの外力によって密着力を得る等の方法が知られているが、金属缶の重量による重量エネルギー密度のロス等の問題があった。

【0004】これらの問題に対し、正極、負極およびセパレータを、外力によって密着させるのではなく、これらを接合することによる内的な力によって密着性を維持する方法が提案されている。例えば、特開平10-172606号公報には、電極とセパレータとの間に多孔性の接着性樹脂層を設けることが開示されている。また、特開平10-172613号公報には、表面に可塑剤を含むポリマーを塗布したセパレータと電極を積層し、熱および圧力を加えて一体化させる方法が開示されている。また、特表平9-500485号公報には、可塑剤を含むポリマーで電極とセパレータとの一体化物を作製し、可塑剤を除去してから電解液を導入する方法が開示されている。また、特開平10-289732号公報には、有機ビニル化合物の架橋重合体で電極とセパレータを接合する方法が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、リチウムイオン電池で用いられているような多孔質正極や多孔

質負極（以下まとめて多孔質電極と称する）と、ポリオレフィン製マイクロボラスセパレータ等の多孔質セパレータを接合する方法として、上述したような従来提案されてきた方法を用いた場合、以下に述べるような問題点があった。

【0006】第一の問題は、高温において接着材料が軟化し、接着力が低下するという問題である。特開平10-172606号公報、特開平10-172613号公報、および特表平9-500485号公報において例示されている接着用樹脂の材料は、いずれも非架橋型の熱可塑性樹脂であった。そのため、特に電解液として非水系有機溶媒を用いた場合、高温において接着用樹脂が非水系有機溶媒に膨潤または溶解し、接着力が低下するという問題があった。

【0007】第二の問題は、接着強度と層間イオン伝導性との間でトレードオフの関係があり、両立が難しかったという問題である。特開平10-289732号公報に記載の方法では、セパレータの全面に接着剤を塗布していること、および、イオン伝導性を確保するために接着剤に電解液を保持させてゲル状としていることから、次のような問題が生じていた。すなわち、電解液を保持させなければ接着層がイオン伝導の妨げになり、電池の内部抵抗を増大させてしまう一方で、電解液を保持させると接着層の力学強度が減少し、接着強度が減少するというトレードオフが生じるという問題である。また、同様なトレードオフの関係は接着剤塗布量と層間イオン伝導性との間にも存在する。特開平10-172606号公報および特開平10-172613号公報に記載の方法では、セパレータへ接着剤を多く塗布するとそれだけ強い接着強度が得られるが、セパレータの細孔をも塞いでしまうことになり、セパレータ中でのイオン伝導性に支障をきたすことになる一方、接着剤塗布量が少なればセパレータの細孔を塞ぐことは少なくなるが、セパレータと電極との界面近傍のごく薄い領域にのみ接着層が形成され、強い接着力が得られにくい。特にセパレータの材質がポリオレフィンである場合、表面の接着力が弱く剥がれやすい。

【0008】第三の問題は、接着用樹脂に当初含まれている有機溶媒が電池作製後にも残存するという問題である。特開平10-172606号公報や特開平10-172613号公報に記載の方法においては、いずれも接着用樹脂を塗布したセパレータに電極を密着させてから有機溶媒を乾燥除去する工程を含んでいるので、正極、セパレータ、負極の3者を貼りあわせた状態では界面の通気性が悪く、有機溶媒を完全に除去することが困難であり、電池内部に有機溶媒が残存し、それが電池特性に影響する恐れがあるという問題があった。特表平9-500485号公報に記載の方法では、正極、負極、およびセパレータを接合した後、エーテルに浸漬して可塑剤を洗浄除去しているが、複数の正極、負極、およびセパ

レータを多数層積層した多層積層体に対してはすべての層の内部の方の接着剤まで可塑剤を完全に除去することはやはり難しい。

【0009】第四の問題は、正極、負極、およびセバレータを接着した後に電解液を含浸する際に、電解液を迅速に電極内部まで含浸することが難しく、また、複数の正極、負極、およびセバレータを多数層積層した多層積層体に対してすべての層の電極内部まで電解液を含浸することが困難であるという問題である。電極とセバレータを接着しない従来の一般のリチウムイオン電池では、正極、負極、およびセバレータを積層した後に電極とセバレータの界面での毛管現象を用いて層の横から電解液を電極およびセバレータに含浸することが可能である。ところが正極、負極、およびセバレータを接着する系で従来知られているものでは、接着剤をセバレータの全面に塗布しているため、正極、負極、およびセバレータを接着した後では、電極とセバレータの間の界面が塞がり毛管現象が起りにくくなり、層の横から電解液を迅速に電極内部まで含浸することが難しかった。特表平9-500485号公報に記載の方法では、電極活物質が多孔質ポリマーで結着されており、集電体もグリッド状のものを用いているので、層の面方向から電解液を含浸することが可能であるが、複数の正極、負極、およびセバレータを多数層積層した多層積層体に対してはすべての層の電極内部まで電解液を迅速に含浸することはやはり難しい。

【0010】上記の四つの問題を同時に解決する電極／セバレータ接着法は従来知られていなかった。

【0011】本発明の目的は、電極とセバレータを接着することにより、電池使用中に電極とセバレータが剥離したり電極巻回体にたわみが生じることによる特性劣化や電池の膨れを抑制すること、また、金属缶等からの外力による電極／セバレータ層間密着手段を不要とすることであって、高温においても接着力が低下せず、電極とセバレータの間のイオン伝導に支障をきたすことが無く、ポリオレフィン等の接着しにくい材質のセバレータを用いた場合でも、強い接着強度を持ち、不要な有機溶媒が電池に残存することが無く、複数の正極、負極、セバレータを多数層積層した積層体に対しても内部まで迅速に電解液を含浸することが可能な接着方法を提供することにある。

【0012】また本発明の他の目的は、上記の接着方法において、セバレータの損傷を抑えるために低いプロセス温度で上記の接着を行うことを可能とする接着用材料を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、多孔質正極と多孔質負極の間に多孔質セバレータが配置された電極セバレータ積層体において、前記多孔質正極、多孔質負極および多孔質セバレータの3者が、ポリマー架橋物によ

って、積層された面内の不連続した位置において互いに層間接着されていることを特徴とする電極セバレータ積層体に関する。

【0014】また本発明は、多孔質正極と多孔質負極の間に多孔質セバレータが配置された電極セバレータ積層体の製造方法において、前記多孔質セバレータ、多孔質正極および多孔質負極の少なくとも一つに対し、熱可塑性ポリマーを積層面内の不連続した位置に付着させたものを用いて、前記多孔質正極および多孔質負極の間に前記多孔質セバレータが挟まれるように重ね合わせ、その後加熱して熱可塑性ポリマーを溶融して、前記多孔質セバレータ、多孔質正極および多孔質負極の各細孔内部に流入させる工程と、熱可塑性ポリマーを架橋させる工程とを有する電極セバレータ積層体の製造方法に関する。

【0015】さらに本発明は、これらの電極セバレータ積層体に電解液を含浸させた電池に関する。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の電極セバレータ積層体の代表的構造を図1を参照しながら説明する。多孔質正極は、正極集電体1と、その上に成膜された正極活物質粒子2の結着体の層を有している。同様に多孔質負極は、負極集電体5と、その上に成膜された負極活物質粒子4の結着体の層を有している。正極活物質粒子2の結着体の層および負極活物質粒子4の結着体の層において、活物質粒子は、互いに結着剤により結着して層内では連続体となっており、また残された隙間により多孔質となっている。そして、正極と負極の間は多孔質セバレータ3によって隔てられており、さらにポリマー架橋物6が、セバレータ3と正極活物質粒子の結着体層、セバレータ3と負極活物質粒子の結着体層の間にわたって形成されてそれぞれを接着している。本発明では、このようにセバレータと多孔質正極および多孔質負極との間の接着を、ポリマー架橋物を用いて行うので、高温においても溶融したり電解液に溶解することがなく、接着力が低下しない。

【0017】その際、ポリマー架橋物6は、セバレータの積層面内の全面に形成されているのではなく、図に示すように、面内で不連続した位置に形成されている。それにより、ポリマー架橋物の存在しない部分でイオンが多孔質正極、多孔質セバレータ、多孔質負極の間で自由に行き来することができるので、層間イオン伝導に支障をきたすことがなく、良好なイオン伝導性を示すのである。

【0018】本発明に用いる活物質粒子の粒子径としては、正極、負極いずれの場合も80 μm 以下が好ましく、さらに30 μm 以下が好ましい。また、粒径が小さすぎても結着体を形成しにくくなるので、通常0.5 μm 以上、好ましくは5 μm 以上である。これらの粒子が結着した結着体の層の空隙率は1～50%であることが好ましく、さらに10～40%が好ましい。また、結着

体の層厚としては、通常50～400 μ m程度である。

【0019】正極活物質粒子として用いられる材料としては、リチウムイオンを吸蔵保存できるものが好ましく、一般にリチウム二次電池の正極活物質として用いられるものが挙げられ、例えばマンガン酸リチウム、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、および $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 2$) 等のリチウム複合酸化物、ポリアニリンおよびポリチオフェン等の高分子化合物を挙げることができる。この中でも LiMn_2O_4 等のマンガン酸リチウム、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 が好ましい。

【0020】また負極として用いられる材料としては、リチウムイオンを吸蔵保存できるものが好ましく、一般にリチウム二次電池の負極活物質として用いられるものが挙げられ、例えばグラファイト粒子、アモルファスカーボン粒子、天然黒鉛、石炭・石油ピッチを高温で熱処理して得られる黒鉛化炭素のような結晶質カーボン、石油ピッチコークス、石炭ピッチコークス、アセナフチレンピッチコークスを熱処理して得られる非晶質カーボン等のカーボン系材料、ポリアセン、およびリチウム-アルミニウム合金粉末等を挙げることができる。この中

でもグラファイト粒子、アモルファスカーボン粒子、天然黒鉛、ポリアセンが好ましい。

【0021】また、活物質を結着させるための結着剤としては、樹脂バインダーが好ましく、例えばポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド等を挙げることができる。この中

でも特にポリフッ化ビニリデン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ポリイミドが好ましい。

【0022】また、集電体としては金属箔や金属メッシュが挙げられる。正極の場合はアルミニウム箔、負極の場合は銅箔が好ましく、厚さは、例えば5～50 μ mである。これらの集電体に対して、活物質の結着体は、結着剤により接着されている。

【0023】また本発明で用いられる多孔質セバレータは、一般的にはマイクロポーラスセバレータを用いるが、本発明の効果が得られれば織布、不織布を用いることもできる。マイクロポーラスセバレータとしては、例えば孔径0.1～5 μ m、空孔率30～70%、厚さ1～50 μ mのものを用いることができる。また、織布、不織布を用いる場合は、繊維径1～100 μ m程度で、空隙率30～70%、厚さ1～50 μ mのものが好ましい。セバレータの材質は、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリエステルなどを用いることができる。本発明では、特にポリオレフィン系樹脂を用いた多孔質セバレータであっても、セバレータと電極の間の接着が十分に行われる。

【0024】本発明で用いられるポリマー架橋物は、高

温においても溶解せず、電解液に不溶もしくは難溶となるような程度に架橋されている必要がある。その程度としては、100℃において1MPa以上の力学強度を持つものが好ましく、また、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、炭酸ジエチルといったカーボネート系溶媒またはラクトン系溶媒に、100℃においても溶解しないものが好ましい。

【0025】本発明のポリマー架橋物は、具体的には、後述するようにセバレータと電極とを貼り合わせてから架橋して得られるようなものである。

【0026】このポリマー架橋物は、セバレータの面内の不連続した位置に存在している。即ち、イオンが電極およびセバレータの層間で行き来できて、また後述するように電解液を充填する際に妨げにならない程度に不連続になっていれば良い。例えば平面的に見たときにポリマー架橋物が独立した島状に多数形成されており、その一つ一つの形状が円形状、矩形状、十字状等であって、それらが面内に規則的にまたはランダムに分布しているパターン；互い違いに切れ目のあるストライプ状を多数形成したパターン；切れ目のある網状パターン等を挙げることができる。特に、本発明の電極セバレータ積層体を巻回して用いる場合は、巻回方向に長細く、互い違いに切れ目のあるストライプ状を多数形成したパターンのポリマー架橋物を形成すると、たわみ発生を効果的に抑制できる。これは、たとえば角型の巻回型電池の場合、充放電を繰り返すことなどにより電極やセバレータがたわむことによるしわが主として巻回方向と垂直方向にできる傾向があるためである。また、積層体の周囲部分に棒状にポリマー架橋物を形成してもよい。この場合、横から電解液が入りやすくするように、途切れ途切れに形成することが好ましい。

【0027】ポリマー架橋物が面内で占める面積の割合は、層間接着強度、イオン伝導性、および後述するように電解液を毛細管現象により含浸させるときの容易さを考慮すると、0.01～30%であることが好ましく、特に0.1～10%が好ましい。

【0028】また、ポリマー架橋物の面内での分布状態は、毛細管現象による電解液含浸の容易さと共に、必要な接着強度がとれるように、適宜面内に均一にまたはランダムに分布させることが好ましい。

【0029】図1に示した例では、ポリマー架橋物6が、正極、セバレータ、負極の各細孔内部の3つの領域にわたる連続体となっている。すなわち、セバレータと正極(負極)の2者の間だけを層間接着しているのではなく、一つの連続したポリマー架橋物が3者を共に層間接着している。こうすることにより、片方の極とセバレータだけが接着されるのではなく、正極と負極との間でも接着力が働き、電極セバレータ積層体全体として剥離しにくい一体化物とすることができる。特に、セバレータとして一般の接着剤で接着しにくいポリオレフィン系樹

脂のマイクロボラスセバレータを用いた場合でも、ポリオレフィン表面と接着剤との界面での接着力とは関係なく、正極と負極との間で接着力が働くので好ましい。

【0030】図1に示した例では、さらに、ポリマー架橋物6が、正極および負極の細孔内においてアンカー形状を有している。ここでアンカー形状とは、粒子が集まって形成される狭い空間や広い空間が複合した連続空間を満たすように粒子の裏側にも入り込んだ形状である。ポリマー架橋物がこのような形状を有していることにより、上述したような正極と負極との間で働く接着力をより強固なものとすることができる。このとき、通常、正極、負極に対して、20~70 μ m程度の深さまでポリマー架橋物が流入してもぐり込んでいることが好ましい。

【0031】本発明の電池は、このような電極セバレータ積層体に、電解液を含浸して形成される電池である。本発明の電池では、層間を接着するポリマー架橋物を用いても、従来の通常のリチウムイオン電池の場合と同様に、正極、負極、およびセバレータの積層後・層間接着後に毛管現象を用いて積層体の横からスムーズに電解液を内部に含浸することが可能である。これは、層間接着剤であるポリマー架橋物が、面内に部分的に形成されているので、ポリマー架橋物が形成されていない部分では従来と同様にセバレータと電極との界面で毛管現象が起り、そこを経由して電池全体に電解液を含浸させることができるからである。

【0032】電解液としては、例えば LiPF_6 をエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート混合溶媒に1Mの濃度で溶解したものが用いられる。その他、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、等をジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等に溶解した溶液でも良い。

【0033】また、本発明の電極セバレータ積層体では、複数の層を積層することもできる。即ち、図2に示すように正極、負極とも集電体の両面に活物質粒子の結着体を接着させたものを用い（但し、最も外側の電極は片面）、複数のそれらとセバレータとを多数層積層して形成することで、電池容量を上げることができる。図2では積層の一部分を示しており、上下にも積層されている。このように多数層とした場合でも、従来の通常のリチウムイオン電池の場合と同様に、電極とセバレータの積層後・層間接着後に毛管現象を用いて積層体の横からスムーズに電解液を内部に含浸することが可能である。

【0034】本発明の電極セバレータ積層体が巻き回された形態のときは、正極と負極の間にセバレータが挟まれた状態で巻き回されていればよく、例えば、負極、セバレータ、正極、セバレータの順に重ねて巻き回された形態のように正極および負極がそれぞれ1枚である場合の他、複数の正極および複数の負極が間にセバレータが挟まれて巻き回された形態であってもよい（以下、巻回

し型ともいう）。

【0035】次に本発明の電極セバレータ積層体の製造方法を説明する。

【0036】図3は、本発明の電極セバレータ積層体の製造方法の実施の形態の一つの例を説明するための模式図である。

【0037】まず、本発明では、図3に示すように、例えば、多孔質セバレータ3に、熱可塑性ポリマー7を面内に部分的に付着させたものを用いる。付着させる方法としては、架橋性ポリマーの熔融液あるいは無機溶媒や有機溶媒に溶解した溶液を塗布する方法が挙げられる。なお、本発明で用いられる熱可塑性ポリマーは、架橋可能なポリマーである。この時、例えば直径1mmの円形パターン等のパターン状に熱可塑性ポリマーを付着させることが好ましい。この時さらに、セバレータの両面に位置を合わせてパターン状に熱可塑性ポリマーを付着させることが好ましい。こうすることにより、熱可塑性ポリマーをセバレータの両面に盛り上がった状態で付着させることができ、セバレータの細孔内部にも充填され、セバレータの両面にわたる連続体を形成することができる。熱可塑性ポリマーを付着させる際、セバレータの全面積に対する熱可塑性ポリマーの占める面積の割合を、0.01~30%、特に0.1~10%となるように行うことが好ましい。

【0038】工法としては凸版印刷、凹版印刷、インクジェット印刷法等およびスプレー法等を用いることができる。スプレー法を用いる場合は、ベタ塗りにせず、塗布量を微量とし、熱可塑性ポリマーが不連続な島状に形成されるようにする。

【0039】次に、上記のセバレータを正極および負極で挟み込んで（図3(a)）、適当に加圧しながら加熱することにより、正極および負極の各細孔内部に熱可塑性ポリマー7を熔融させ流入させる（同図(b)）。こうすることにより、正極、負極、セバレータの各細孔内部の3つの領域にわたるアンカー形状の熱可塑性ポリマーの連続体を形成することができる。ここで、熱可塑性ポリマーとして、常温で固体であり、かつその融点または軟化点（好ましくは融点）が、セバレータの融点（融点が存在しないときは軟化点）よりも低いものを用い、前記の加熱の際に、熱可塑性ポリマーの融点または軟化点（好ましくは融点）以上かつセバレータの融点または軟化点以下の温度で系全体を加熱することが好ましい。常温で固体である架橋性ポリマーを用いることにより、特開平10-289732号公報に記載されている低分子モノマーを塗布する方法において見られるような成分の揮発や液だれが無くなるので、セバレータへの接着剤の塗布（付着）が、量的に制御性良く、能率良く行うことができる。またこの後の熱架橋反応時にモノマーが揮発するという問題も無くなる。

【0040】尚、巻回し型の電極セバレータ積層体を製

造するときは、巻き回したときに正極と負極の間にセバレータが挟まれるように必要枚数を重ねて巻き回して、それから適当に加圧しながら加熱することにより、正極および負極の各細孔内部に熱可塑性ポリマーを溶融させ流入させればよい。

【0041】次に、セバレータを正極および負極と挟んだ状態で、前記熱可塑性ポリマー7を架橋させ、ポリマー架橋物とする。こうして、正極、負極、セバレータの各細孔内部の3つの領域にわたるアンカー形状のポリマー架橋体の連続体を形成することができる。そうすることにより、外部からの加圧を取り除いた後も、正極と負極とでセバレータを圧縮した状態の、強固な接着力を持つ電極セバレータ積層体が得られる。

【0042】熱可塑性ポリマーを架橋させる方法としては、あらかじめ熱重合開始剤を熱可塑性ポリマーに含ませておき、上記のように熱可塑性ポリマーを溶融させて多孔質の正極・負極に流入させた後、さらに加熱して架橋させることが好ましい。

【0043】ここで用いられる熱重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*tert*-ヘキシルパーオキシビバレータ、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ビス(4-*tert*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ラウロイルパーオキシド等を挙げることができる。これらの中から、分解温度とセバレータの融点または軟化点を考慮して適宜選ぶことができる。中でも、常温で固体であり融点がセバレータの融点または軟化点よりも低いものを選ぶことが好ましい。そうすることにより、熱可塑性ポリマーを形成したセバレータの常温保存中の熱重合開始剤の劣化を抑制し、加熱して架橋反応させる際に効果的にポリマーに作用させることができる。

【0044】架橋の為の加熱温度はセバレータの融点または軟化点以下の温度で行うことが好ましい。架橋のための加熱は、熱可塑性ポリマーを溶融して電極細孔に流入させるときの加熱に引き続いて行っても、また別個に異なる温度を設定してもどちらでもよい。また、熱重合開始剤の使用割合は、熱可塑性ポリマーに対して、0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%である。

【0045】なお、熱可塑性ポリマーとして、ポリオレフィン系のものを用いると、ポリオレフィン系セバレータとの密着性が良くなり好ましい。さらに側鎖にビニルを持つものを用いると、末端にのみ架橋性機能基を有するものに比べて低い温度で架橋することができ、ポリオレフィン系マイクロポラスセバレータなどのような熱に弱いセバレータを用いた場合に都合がよく、水酸基、カルボキシル基、イソシアネート基、グリシジル基などの他の架橋性機能基を用いた場合に比べて、副反応物が

無いこと、リチウムのトラップが起きないこと等の観点から好ましい。

【0046】以上述べたいいくつかの観点において好ましい架橋性ポリマーの例としては、1, 2-ポリブタジエンを挙げることができる。その際、1, 2-結合は100%である必要はなく、好ましくは80%以上である。またこのような、1, 2-ポリブタジエンを50重量%以上含むコポリマーまたはポリマー混合物であっても良い。

10 【0047】この他に、例えばエチレン-プロピレン-ジエン共重合体、側鎖にビニル基を持つポリシロキサン、末端ビニル化ポリシロキサン等の変性ポリシロキサン、1, 4-ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリイソブレン、ポリイソプレン等も、架橋させる温度を高くすれば使用できる。その際、セバレータとしてはポリエステル等の高耐熱性の材質のものをを用いることが好ましい。

20 【0048】また、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジビニルベンゼン等の架橋剤を熱可塑性ポリマーに添加してもよい。また、硫黄を添加(加硫)してもよい。

30 【0049】このように本発明の製造方法では、電極とセバレータを貼り合わせた状態で接着材料から有機溶媒を除去する工程が無い。従って従来のように電池内部に不要な有機溶媒を残存させる恐れがない。また、セバレータへの接着剤塗布の直後に正極、負極を貼り合わせて接着する必要がなくなるので、熱可塑性ポリマーを付着させたものを長期にわたりストックしておき、必要に応じて積層し加熱するだけで目的の接着された電極積層体を製造することもできる。接着剤塗布工程と電極積層工程を分離することができれば、スループットの向上、ドライルーム中の設備を最小限にできる等のメリットが得られる。特に、熱可塑性ポリマーが常温で固体であり、かつ添加する熱重合開始剤が常温で固体のものを選ぶことにより、熱重合開始剤が添加された熱可塑性ポリマーを付着させたものを長期にわたり劣化させずにストックすることができ、必要に応じて積層し加熱するだけで、さらに効果的に架橋された目的の接着された電極積層体を製造することができる。

40 【0050】以上の説明で、セバレータに架橋性ポリマーをパターン状に付着させる方法を例示したが、電極の方に付着させてもよい。

【0051】上記の形態では、架橋性ポリマーを、正極、負極、およびセバレータの各細孔内部の3つの領域にわたる連続体とした場合を示したが、セバレータの細孔内部および一方の電極の細孔内部の2つの領域にわたる連続体となってもよい。

【0052】

50 【実施例】以下に実施例を示して本発明をさらに詳細に

説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0053】（実施例1）スピネル構造を持つマンガ酸リチウム粉末、炭素質導電性付与剤、アセチレンブラック、およびポリフッ化ビニリデンを、88：5：2：5の重量比でN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと称する）に混合、分散し、攪拌して電極スラリーとした。NMPの量はスラリーが適当な粘度となるように調整した。この電極スラリーをドクターブレード法により、正極集電体となる厚さ20 μ mのアルミニウム箔の100 $^{\circ}$ Cで2時間真空乾燥させた。このときの塗膜の付着重量は20mg/cm²であった。同様にもう一方の面にもスラリーを塗布し真空乾燥させた。最後にロールプレスを行って、正極集電体の両面に正極活物質粒子結着体が接着した正極を得た。

【0054】この正極活物質粒子結着体の空孔率は、スピネル構造を持つマンガ酸リチウム粉末、炭素質導電性付与剤、アセチレンブラック、およびポリフッ化ビニリデンの真密度と上記の塗膜付着重量と膜厚から計算したところ、25%であった。これを、17cm \times 6cmの長方形に切り出した。これらの正極に、活物質の一部を削り取ってそこに正極リードとしての長細いアルミニウム箔を超音波溶接により取り付けた。

【0055】一方、アモルファスカーボン粉末、アセチレンブラック、およびポリフッ化ビニリデンを87：1：12の重量比でNMPに混合、分散し、攪拌して負極スラリーとした。NMPの量はスラリーが適当な粘度となるように調整した。この負極スラリーをドクターブレード法により、負極集電体となる厚さ10 μ mの銅箔の片面に均一に塗布し、100 $^{\circ}$ Cで2時間真空乾燥させた。このときの塗膜の付着量は8mg/cm²前後とし、負極層の単位面積当たりの理論容量と正極層の単位面積当たりの理論容量が等しくなるように調節した。同様にもう一方の面にもスラリーを塗布し真空乾燥させた。最後にロールプレスを行って、負極集電体の両面に接着した負極活物質粒子結着体を得た。

【0056】この負極活物質粒子結着体の空孔率は、アモルファスカーボン粉末、アセチレンブラック、およびポリフッ化ビニリデンの真密度と上記の塗膜付着重量と膜厚から計算したところ、35%であった。これを、17cm \times 6cmの長方形に何枚か切り出した。また同様にして、片面のみに負極活物質層を形成した17cm \times 6cmの負極も何枚か用意した。これらの負極に、活物質の一部を削り取ってそこに負極リードとしての長細い銅箔を超音波溶接により取り付けた。

【0057】また他方、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンの3層構造を持つマイクロポーラスセパレータ（ヘキストセラニーズ社製、セルガード2300）を、18cm \times 7cmの大きさに切り出した。これに、1, 2-ポリブタジエン（JSR製、商品名RB8

10、1, 2結合の含有比率90%、融点71 $^{\circ}$ C、平均分子量10数万）が5重量%、ラウロイルパーオキシドが0.1重量%溶解したトルエン溶液を、円形パターン状に印刷した。パターン直径は約1mm、パターン間隔は縦方向、横方向共に1cm、パターン当たりの液量は0.2 μ lとした。片面に印刷した後、裏返して、同じ円形パターン部分に重複して印刷されるよう位置合わせをした上で同様にパターン印刷を行った。このときのパターン形状を図4に示す。パターン印刷は判子型の板を用いて行った。その後、40 $^{\circ}$ C2時間の真空乾燥を行った。これを、17cm \times 6cmの長方形に切り出した。

【0058】以上のようにして1, 2-ポリブタジエン（以下PBD）を塗布したセパレータの塗布部分の断面をSEM観察したところ、細孔内部にもPBDが形成され、セパレータの表と裏に連続したポリマー層となっていることが確認された。

【0059】以上のようにして用意した、両面に活物質を形成した正極（以下両面正極）5枚、両面負極4枚、片面負極2枚、セパレータ10枚を、片面負極/セパレータ/両面正極/セパレータ/両面負極/セパレータ/両面正極/.../セパレータ/片面負極、という順に積層した。これを真空バックしたものを卓上熱プレス機で熱プレスした。条件は予備加熱80 $^{\circ}$ C5分、その後本プレスを圧力20kg/cm²、温度80 $^{\circ}$ C、時間5分とした。次に1kg/cm²に圧力をゆるめ、温度は80 $^{\circ}$ Cのまま、12時間加熱し続けた。

【0060】以上の工程により、正極、負極、およびセパレータが互いに強く接着した電極積層体一体化物が得られた。断面をSEM観察したところ、PBD接着層が、正極、負極、およびセパレータの各細孔内部の3つの領域にわたる連続体となっており、正極および負極の細孔内においてアンカー形状を有していることが確認された。またPBD接着層を試料から一部削り取り、トルエンに浸漬したところ、溶解しなかった。

【0061】以上のようにして得られた電極積層体から引き出された正極リード同士、負極リード同士を互いに溶接し、それぞれに電池端子タブとしての細長いアルミ箔および銅箔を溶接して取り付けた。これをアルミニウムラミネートフィルムの袋に入れ、そこにさらにエチレンカーボネート/プロピレンカーボネートの1：1混合溶媒に1Mの濃度でLiPF₆を溶解した電解液を注入し、1分間減圧することによって電解液を電極積層体に減圧含浸した。最後に電池端子タブを引き出した状態でアルミニウムラミネートフィルムを封口した。このようにして薄型ラミネートタイプの本発明の電池を得た。なお、電解液の注入から最後の封口処理までの工程はドライボックスの中で行った。

【0062】この電池の充放電特性を次のようにして評価した。360mAの定電流で端子間電圧が4.2Vと

なるまで充電し、次に4.2Vで電流が充分絞り込まれるまで定電圧充電を行った。次に360mAで定電流放電を行い、端子間電圧が3Vとなるまで行って放電容量を測定したところ、1780mAhの容量であった。同様に充電を行い、1800mAで放電を行った場合の放電容量は、1650mAhであった。

【0063】また、電解液を含浸する前の上記のものと同一電極積層体一体化物を別途作製し、後に述べる電解液含浸性評価および電解液耐熱性評価に供した。

【0064】一方、PBD接着層の材料そのものの評価を行った。PBD接着層形成に用いた上記のトルエン溶液をガラス板にキャストしてキャスト膜を作製し、真空中で80℃12時間加熱した。加熱後の膜をトルエンに浸漬したところ、溶解しなかった。また、100℃に保ったエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート混合液(重量比1:1)にこの膜を浸漬したところ、溶解しなかった。また、加熱後の膜の引張弾性率を測定したところ、40℃において10MPa、100℃において2MPaであった。

【0065】(比較例1)実施例1で用いたものと同じセバレータ、正極、負極を用意した。セバレータにポリフッ化ビニリデンの5%ジメチルホルムアミド溶液を塗布した。塗布は溶液を両面にスプレーすることにより行った。スプレー量は乾燥後のポリマーが多孔性となるように調節した。溶液塗布直後に正極と負極を貼り合わせた。このようにして順次セバレータと電極を接着・積層していき、最後に40℃2時間の真空乾燥を行った。このようにして実施例1と同じ大きさ・枚数の電極積層体一体化物を得た。

【0066】(比較例2)実施例1で用いたものと同じセバレータ、正極、負極を用意した。セバレータの両面にジメタクリル酸エチレングリコール、メタクリル酸メチル、およびアゾビスイソブチロニトリルを49:50:1の重量比で混合した混合物を塗布した。なお、混合物塗布によりセバレータの細孔が閉塞されないよう、塗布量を調節した。塗布直後に正極と負極を貼り合わせ、80℃2時間加熱プレスした。このようにして順次セバレータと電極を接着・積層していき、最後に40℃*

表1

	電解液含浸性	高温電解液中での接着強度
実施例1	すべての部分で良好	大気中と同様に良好
比較例1	中心部にムラあり	大気中に比べ著しく低下
比較例2	中心部はほとんど含浸されていない	大気中よりもやや小さい

【0072】(実施例2)実施例1における正極および負極の作製方法と同様な方法で、両面にそれぞれ活物質結着体が設けられている幅37mm、長さ435mmの

*2時間の真空乾燥を行った。このようにして実施例1と同じ大きさ・枚数の電極積層体一体化物を得た。

【0067】(試料の評価方法および結果)実施例1及び比較例1、2における電極積層体の電解液含浸性と高温電解液中での接着強度変化を以下のようにして評価した。

【0068】エチレンカーボネート/プロピレンカーボネートの1:1混合溶媒に1Mの濃度でLiPF₆を溶解した電解液に電極積層体を浸漬し、1分間減圧した後大気圧に戻し、電極積層体を取り出して、電極を剥がし、電極積層体の中心部まで電解液が浸透しているかどうかを調べた。

【0069】また一方、電極積層体を2cm×2cmに切り出したものを、サンプル瓶の中で上記と同じ電解液に浸漬し、減圧含浸した後、サンプル瓶ごと100℃で2時間加熱した。系を40℃まで降温し、電極積層体の電極を電解液中で剥がし、セバレータと電極活物質層との接着強度を調べた。電極積層体作製直後の大気中での接着強度との比較で評価した。

【0070】以上のようにして行った評価結果を表1に示す。実施例1及び比較例1、2における電極積層体の電解液含浸性と高温電解液中での接着強度変化の評価結果を示す。従来の電極/セバレータ接着法を用いた比較例1、比較例2では電解液含浸性、高温電解液中での接着強度に問題があった。電解液含浸性は、比較例1、比較例2とも接着層がパターン状ではなく面全体に形成されているためと考えられる。また高温電解液中での接着強度低下は、比較例1ではポリフッ化ビニリデンが高温において電解液に溶解または膨潤したためであり、比較例2ではセバレータの細孔閉塞を防ぐため接着剤溶液塗布量を少量とせざるを得なかったためであると考えられる。それに対し本発明を適用した実施例1では、17×6cmで10層の電極積層体に対しても中心部まで電解液含浸を確実に行うことができ、高温電解液中でも接着強度が低下しなかった。

【0071】

【表1】

長尺状の正極1枚、および幅39mm、長さ500mmの長尺状の負極1枚を作製した。これらの正極および負極にそれぞれ細長いアルミニウム箔および銅箔を超音波

溶接により取り付け、電極リードとした。また、実施例1と同様な方法で、PBDが円形パターン状に印刷された長尺状のセバレータを2枚を作製した。パターン形状は図4に示されるものである。セバレータのサイズは上記の正極および負極よりもやや大きくした。

【0073】これらを、負極/セバレータ/正極/セバレータという順に重ね、断面楕円形状の巻き芯で多数回巻き上げてから巻き芯を抜き扁平状の電極群を作製した。これを真空パックしたものを卓上熱プレス機で熱プレスした。条件は予備加熱80℃5分、その後本プレスを圧力20kg/cm²、温度80℃、時間5分とした。次に1kg/cm²に圧力をゆるめ、温度は80℃のまま、12時間加熱し続けた。このようにして層間接着された扁平状巻回電極群を得た。

【0074】これをアルミニウムラミネートフィルムの袋に入れ、そこにさらに実施例1で用いたものと同じ電解液を注入し、1分間減圧することによって電解液を電極積層体に減圧含浸した。最後に電極リードを引き出した状態でアルミニウムラミネートフィルムを封口した。このようにして本発明の電池を得た。なお、電解液の注入から最後の封口処理までの工程はドライボックスの中で行った。

【0075】この電池の充放電特性を次のようにして評価した。500mAの定電流で端子間電圧が4.35Vとなるまで充電し、次に4.35Vで電流が充分絞り込まれるまで定電圧充電を行った。次に500mAで定電流放電を行い、端子間電圧が3Vとなるまで行って放電容量を測定したところ、520mAhの容量であった。

【0076】この充放電操作を500回繰り返した後、X線CTにより断面を観察したところ、巻回電極群の層間剥がれやたわみはほとんど観測されなかった。

【0077】(実施例3) 実施例2において、PBDの印刷パターンを、図5に示す形状にした他は、実施例2と同様にして電池を作製した。図5の横方向が巻回方向となるようにした。実施例2と同様にこの電池に対し充放電操作を500回繰り返した後、X線CTにより断面を観察したところ、巻回電極群の層間剥がれやたわみは全く観測されなかった。実施例2の電池よりも層間剥がれ抑制効果は大きかった。これは、セバレータへのPBD形成パターンを、巻回方向に長細く、互い違いに切れ目のあるストライプ状を多数形成したパターンとしたため、巻回方向と垂直方向にできやすいしわの発生を効果

的に抑制できたものと考えられる。

【0078】(比較例3) 実施例2において、セバレータにPBDを印刷せずに用いたこと以外は実施例2と同様にして電池を作製した。実施例2と同様にこの電池に対し充放電操作を500回繰り返した後、X線CTにより断面を観察したところ、巻回電極群の層間剥がれやたわみが観測された。

【0079】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、電極とセバレータを接着することにおいて、高温においても接着力が低下せず、電極とセバレータの間のイオン伝導に支障をきたすことが無く、ポリオレフィン等の接着しにくい材質のセバレータを用いた場合でも、強い接着強度を持ち、不要な有機溶媒が電池に残存することが無く、複数の正極、負極、セバレータを多数層積層した積層体に対しても内部まで迅速に電解液を含浸することが可能な接着を行うことができる。それにより、電池使用中に電極とセバレータが剥離したり電極巻回体にたわみが生じることによる特性劣化や電池の膨れを抑制することができ、また、金属缶等からの外力による電極/セバレータ層間密着手段を不要とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電極セバレータの実施形態の一つを模式的に示した図である。

【図2】本発明の電極セバレータの他の実施形態を模式的に示した図である。

【図3】本発明の電極セバレータの製造方法を説明するための模式図である。

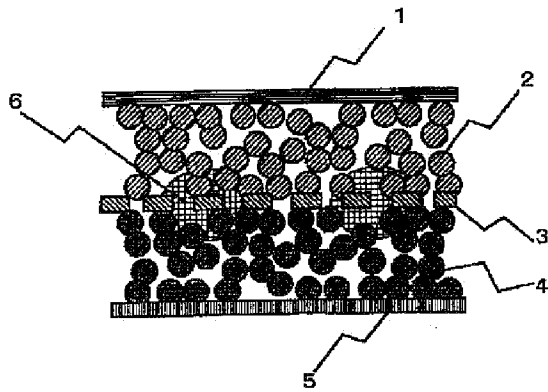
【図4】本発明の電極セバレータ積層体における熱可塑性ポリマーの印刷パターンの1例を示す図である。

【図5】本発明の電極セバレータ積層体における熱可塑性ポリマーの印刷パターンの異なる1例を示す図である。

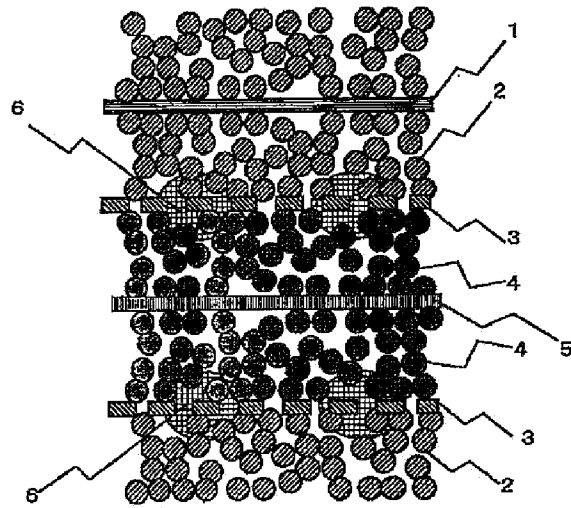
【符号の説明】

- 1 正極集電体
- 2 正極活物質粒子
- 3 多孔質セバレータ
- 4 負極活物質粒子
- 5 負極集電体
- 6 ポリマー架橋物
- 7 熱可塑性ポリマー

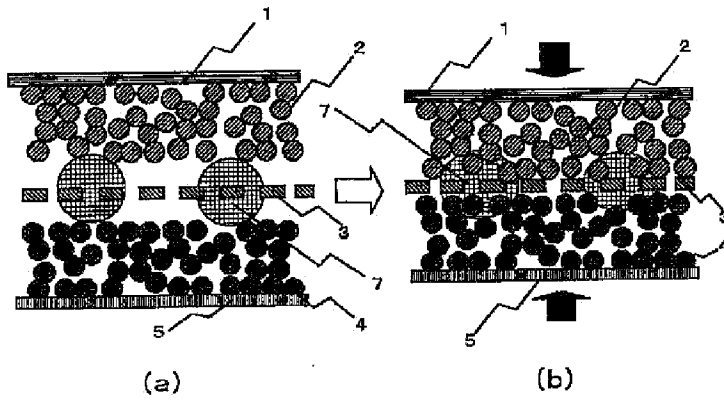
【図1】



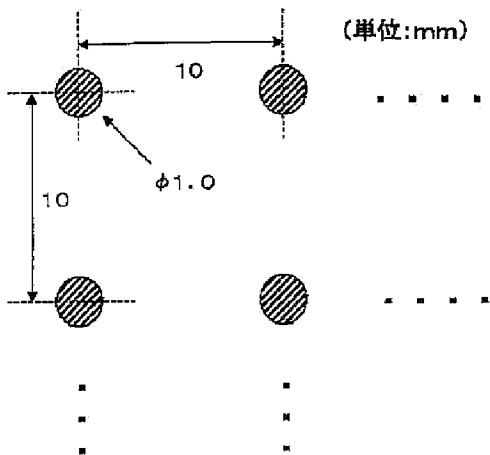
【図2】



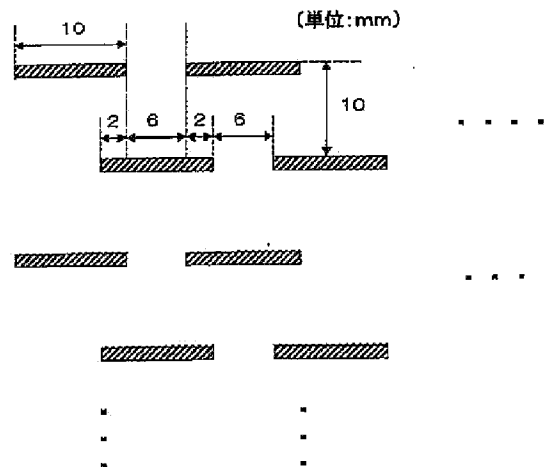
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 坂内 裕
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 佐藤 正春
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 白方 雅人
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 大山 宣英
神奈川県横浜市港北区新横浜二丁目5番5
号 エヌイーシーモリエナジー株式会社内
Fターム(参考) 5H021 AA06 BB01 BB09 BB11 BB12
CC00 CC02 CC04 CC17 EE03
EE04 EE32 HH06
5H029 AJ05 AJ11 AJ14 AK03 AK16
AL07 AL08 AL12 AL16 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14
CJ02 CJ07 CJ23 DJ04 DJ13
EJ12 HJ14